

Ипатова Елена Владимировна

**ДЕСТРУКЦИЯ И НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА**

05.21.03 – Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург, 2017

Работа выполнена на кафедре химии ФГБОУВО Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета им. С.М. Кирова.

Научный руководитель: **Крутов Степан Минович**,
кандидат химических наук, почетный работник
высшей школы РФ, доцент кафедры химии Санкт-
Петербургского государственного лесотехничес-
кого университета им. С.М. Кирова

Официальные оппоненты: **Шугалей Ирина Владимировна**,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры технологии микробиологичес-
кого синтеза Санкт-Петербургского государствен-
ного технологического института

Хабаров Юрий Германович,
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры целлюлозно-бумажных и
лесохимических производств Высшей школы
естественных наук и технологий Северного
(Арктического) федерального университета имени
М.В. Ломоносова.

Ведущая организация: Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук

Защита диссертации состоится « 21 » ноября 2017 в 11 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.236.08 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, А-231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте «Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна» по адресу 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, А-231.
<http://gturp.spb.ru/>

Автореферат разослан « » _____ 2017

Ученый секретарь
диссертационного совета

Махотина Людмила Герцевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Для получения ценных продуктов из биомассы дерева: этанола, бутанола, фурфурола, используют различные методы гидролиза: ферментативный метод, паро-взрывной метод, применение ионных жидкостей, озонлиз, щелочные обработки, и активно использовавшийся ранее, кислотный метод. Биотехнологической переработке древесины, вне зависимости от используемого метода, в значительных количествах, примерно 1/3 от исходного сырья, сопутствует технический гидролизный лигнин в качестве отхода.

Технический гидролизный лигнин имеет ароматическое конденсированное строение, которое зависит от состава исходного сырья и режима гидролиза. Особенности строения и состава гидролизного лигнина придают ему дополнительные биоцидные свойства, что затрудняет его ассимиляцию природой, при этом его свойство поддерживать горение вызывает дополнительную опасность при хранении.

В настоящее время, на территории РФ метод кислотного гидролиза активно применяет Кировский биохимический завод. Проблемы утилизации образующегося гидролизного лигнина весьма актуальны для развития технологий биохимической конверсии древесного сырья.

На сегодняшний день, основным направлением использования технического гидролизного лигнина является сжигание.

Однако, состав лигнина позволяет рассматривать его в качестве перспективного сырья для получения низкомолекулярных ароматических соединений, а реакционная способность, за счет функциональных групп, создает возможность получения новых композитных материалов с уникальными свойствами.

Реакционная способность гидролизного лигнина, и опасности возгорания и загрязнения прилегающих территорий, существующие при его хранении, создают необходимость развития новых направлений применения лигнина, перспективных как для получения ценных материалов на основе малоиспользуемых отходов биохимической промышленности, так и для решения экологических проблем.

Особой интерес представляет развитие комплексных направлений его использования, включающих стадию выделения экстрактивных веществ и дальнейшую обработку (химическая деструкция, измельчение и др.) с получением новых продуктов с добавленной стоимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ проект № 14-13-00448, РФФИ проект № 15-03-2936, Johan Gadolin Scholarship 2015г., гранта Правительства Санкт-Петербурга и Комитета по науке и высшей школе для аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга 2016г.

Цель и задачи исследований. Целью данной работы является исследование продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина при повышенных температурах, а также изучение его состава и строения с поиском возможных путей утилизации, с получением новых композитных материалов: волокнистых адсорбентов с полиакрилонитрилом и лигнопенополиуретанов.

Для достижения поставленных целей требовалось решить следующие задачи:

- исследовать химический состав технических гидролизных лигнинов с применением химических и современных физико-химических методов анализа, и провести сравнительный анализ полученных данных с известными представлениями о строении гидролизного лигнина;
- определить оптимальные параметры проведения щелочных обработок гидролизного лигнина для получения низкомолекулярных соединений;
- исследовать состав и строение преобладающих компонентов продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина современными методами анализа: масс-спектрометрией со спрей-ионизацией и фотоионизацией при атмосферном давлении с применением диаграмм Ван Кревелена;
- изучить процессы и определить оптимальные условия получения композитных материалов на основе гидролизного лигнина: адсорбентов, лигнопенополиуретанов;
- определить влияние микронизации и паро-взрывных обработок на состав гидролизного лигнина и сопутствующих ему компонентов;

Научная новизна. Определены оптимальные условия щелочной деструкции технического гидролизного лигнина до полной конверсии лигнина в водорастворимое состояние с получением низкомолекулярных соединений.

Впервые методами масс-спектрометрии со спрей-ионизацией (ESI-MS) и фотоионизацией при атмосферном давлении (APPI-MS) установлены соединения, образующиеся при щелочном сольволизе гидролизного лигнина при температуре 220 °С, соответствующие ди-, три-, тетра-, пента-, гексамерным фрагментам.

Установлено, что в данных условиях щелочных обработок частично сохраняются β -О-4 структуры. Присутствие значительных количеств четвертичных ароматических углеродов в структурных единицах указывают на наличие конденсированных структур.

Предложены новые направления получения композитных материалов на основе гидролизных лигнинов: адсорбентов с полиакрилонитрилом, лигнопенополиуретанов.

Впервые изучено влияние микронизации и паро-взрывных обработок на состав и свойства гидролизного лигнина.

Практическая значимость. Получены новые данные о функциональном составе гидролизного лигнина с использованием методов хромато-масс-спектрометрии с

применением изотопного разбавления и C^{13} ЯМР-спектроскопии.

Ароматические, низкомолекулярные продукты щелочной деструкции лигнина перспективны в качестве добавок для снижения смолистых затруднений при процессах бумажного производства, а также в качестве сырья для композитных материалов.

Микронизация и паро-взрывные обработки увеличивают удельную поверхность гидролизного лигнина и снижают количество остаточных полисахаридов, что перспективно при его использовании для получения композитных материалов.

Представленные варианты направлений использования гидролизного лигнина: адсорбенты с полиакрилонитрилом и лигнопенополиуретаны перспективны для утилизации значительных количеств как накопленных, так и лигнинов действующих предприятий.

Методология и методы исследований. В работе использовались современные физико-химические методы анализа исходных компонентов и продуктов на их основе: масс-спектрометрия ESI-MS и APPI-MS, ^{13}C и 1H ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, элементный анализ, пиролитическая хромато-масс-спектрометрия, термогравиметрические анализы, определение удельной поверхности, стандартные методики определения физико-механических свойств и сорбционной способности.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- установленный функциональный и групповой состав гидролизного лигнина;
- влияние параметров проведения щелочной деструкции лигнина при повышенной температуре на степень деполимеризации образующихся продуктов;
- состав и строение продуктов деструкции гидролизного лигнина, образующихся при щелочных обработках, установленных с помощью метода масс-спектрометрии с применением диаграмм Ван Кревелена;
- обоснование возможности получения новых композитных материалов на основе гидролизного лигнина;
- влияние паро-взрывных обработок на компонентный и химический состав гидролизных лигнинов.

Степень достоверности результатов исследований обеспечена проведением параллельных и контрольных экспериментов с использованием современного сертифицированного аналитического оборудования, с необходимой воспроизводимостью результатов и их интерпретацией с учетом общепринятых представлений химии и технологии органических веществ.

Апробация результатов исследования. Основные результаты работы были представлены на международных конференциях «Физикохимия растительных полимеров» (г. Архангельск, 2015г.), «18th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry» (г. Аутранс, Франция 2015г.), «European Workshop on Lignocellulosics

and Pulp» (г. Севилья, Испания, 2014г., г. Вена, Австрия, 2016г.) и др.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 17 научных работах, в числе которых 7 статей в научных журналах из перечня рекомендованных ВАК, 2 статьи в зарубежных реферируемых изданиях, 6 тезисов докладов, а также 2 патента РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, 3-х глав, выводов, списка использованных источников. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 61 рисунок, 42 таблицы, список источников включает 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность поиска направлений утилизации гидролизного лигнина с возможностью получения востребованных материалов.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор. Представлены новые подходы к биохимической переработке растительного сырья и показано образование технических лигнинов, сопутствующих этим методам. Рассмотрены состав и строение гидролизных лигнинов, реакции, происходящие при щелочном сольволизе лигнина, а также перспективные направления использования технических лигнинов с получением композитных материалов.

Во второй главе приведены объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования использовали технический гидролизный лигнин действующего Кировского БиоХимЗавода и продукты его щелочной деструкции.

Представлены методы анализа состава и свойств гидролизного лигнина, описаны методики получения продуктов щелочной деструкции лигнина, проведения микронизации, паро-взрывных обработок, и эксперименты по получению композитных материалов на его основе. Описаны оборудование и методики проведения физико-химических анализов гидролизного лигнина, продуктов его деструкции и материалов на его основе.

В третьей главе представлены результаты исследований и их обсуждение.

1. Свойства и состав гидролизного лигнина

При поиске практических применений гидролизного лигнина необходимо учитывать его состав и строение.

Для исследований брали технический лигнин действующего Кировского БиоХимЗавода (ГЛК). Предварительно лигнин сушили при комнатной температуре до постоянной массы и отсеивали от непровара. Для исследований брали отсеянную фракцию до 0,5 мм.

Лигнин дополнительно микронизировали на роторно-вихревой мельнице (ГЛК_{микро}). Средний размер частиц составил 5 мкм. Методом Брунауэра—Эммета—

Теллера определена удельная поверхность лигнина до и после микронизации, что составило 10,26 м²/г и 19,23 м²/г соответственно. Таким образом, микронизация позволяет увеличить удельную поверхность лигнина, что повышает его доступность для реакции при взаимодействии с другими реагентами.

Для оценки свойств и реакционной способности ГЛК, был определен групповой состав, элементный состав и общее содержание функциональных групп (табл. 1). Для исследований удаляли экстрактивные вещества и определяли состав и содержание остаточных полисахаридов. При расчетах учтено содержание 14,44% углеводов, представленных гексозами, и 8,06% зольности.

Содержание функциональных групп определяли методами газовой хромато-масс-спектрометрии с применением изотопного разбавления для определения метоксильных и ЯМР ¹H в растворе ГМФТА-*d*₁₈ для определения гидроксильных групп.

Таблица 1. Элементный состав и содержание функциональных групп ГЛК

Тип лигнина	Содержание*, %					
	С	Н	О	-ОНфен	-ОНобщ	-ОМе
ГЛК	69.93	5.69	24.38	3.50	11.50	7.89

Исходя из результатов ¹³C ЯМР анализа и результатов определения функциональных групп был рассчитан функциональный состав технического гидролизного лигнина Кировского БХЗ на 100 фенолпропановых единиц (табл. 2).

Таблица 2. Функциональный и структурный состав ГЛК в пересчете на 100 ФПЕ

Фрагменты, группы	C _{Ar-O}	C _{Ar-C}	C _{Ar-H}	β-O-4	C _{бок.цепей}	ОСН ₃	ОНфен	ОНобщ
Экспериментальные данные ГЛК	286.27	177.12	288.33	43.25	148.28	45.81	37.06	121.76

При анализе результатов определения элементного и функционального состава гидролизного лигнина, обращает на себя внимание различие экспериментальных результатов и представления о строении лигнина по М.И. Чудакову (рис. 1).

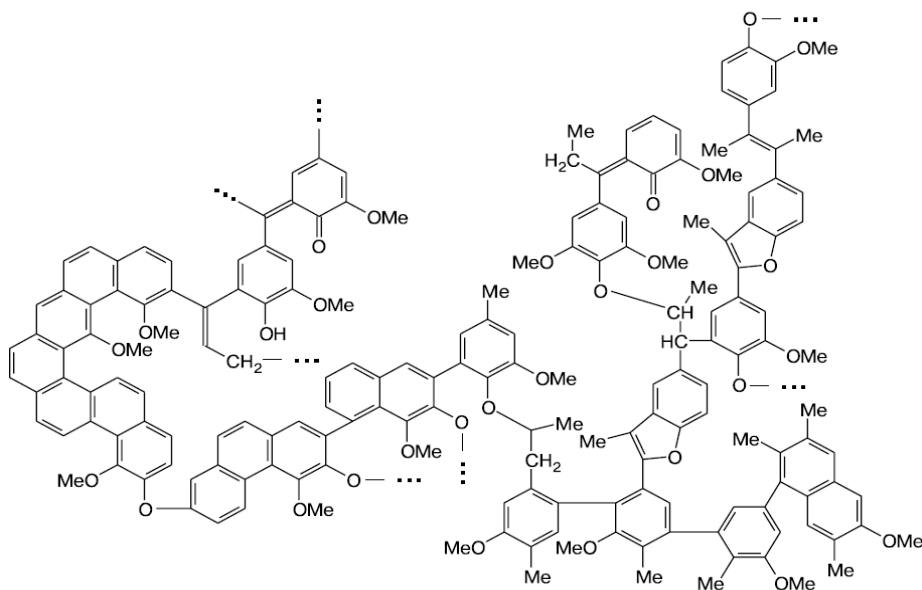


Рисунок 1. Схема строения фрагмента гидролизного лигнина по М.И. Чудакову

Для данной структуры были рассчитаны элементный состав и содержание функциональных групп (табл. 3). Расчеты (табл. 1 и 3) показали значительную разницу в содержании кислорода, метоксильных и гидроксильных групп теоретической схемой строения лигнина и экспериментальными данными.

Таблица 3. Элементный и функциональный состав теоретической схемы гидролизного лигнина по М.И. Чудакову

Гидролизный лигнин	Содержание, %				
	С	Н	О	-ОН	-ОМе
Теоретическая схема	78.28	6.27	15.85	0.60	17.58

Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными, общепринятая предполагаемая схема гидролизного лигнина требует уточнения.

При поиске направлений использования гидролизного лигнина, значительную роль играет его групповой состав (табл. 4).

Таблица 4. Групповой состав исследуемых образцов гидролизного лигнина

Тип лигнина	Лигнин Класона, %	Экстрактивные вещества, %	Остаточные полисахариды, %
ГЛК	65.25	14.30	13.54
ГЛК _{микро}	66.55	7.30	18.67

Обращает на себя внимание значительная разница в групповом составе лигнина Кировского БХЗ до и после микронизации. Было определено влияние микронизации на состав экстрактивных веществ гидролизного лигнина.

Методами жидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии установлено, что после процесса микронизации гидролизного лигнина уменьшается содержание экстрагируемых углеводных веществ. Это свидетельствует о протекании механохимических процессов при измельчении гидролизного лигнина, ведущих к разрушению остаточных полисахаридов или их гумификации.

Установлено преобладание в составе экстрактивных веществ смоляных кислот, среди которых превалирует дегидроабетиновая, жирных кислот состава C₁₆-C₂₄ и стеринных компонентов, представленных ситостеролом, кампестеролом и ситостанолом. Относительное увеличение содержания дегидроабетиновой кислоты в образцах экстрактивных веществ лигнина после микронизации может быть вызвано большей доступностью смоляных и жирных кислот для растворителей при их извлечении.

Уменьшение содержания полисахаридов в составе ГЛ после микронизации подтверждено результатами твердотельного ЯМР ¹³C анализа и методом определения полисахаридов метанолизом с последующей хромато-масс-спектрометрией.

Образцы гидролизного лигнина до и после микронизации использовали в дальнейших экспериментальных работах.

2. Продукты щелочной деструкции гидролизного лигнина

Целью данного направления работы является изучение процессов сольволиза технического гидролизного лигнина для получения низкомолекулярных соединений ароматического характера. Для исследования брали гидролизный лигнин Кировского БХЗ отсеянную фракцию до 0,5 мм (L1) и после микронизации (L2) на роторно-вихревой мельнице до среднего размера частиц ~ 5 мкм.

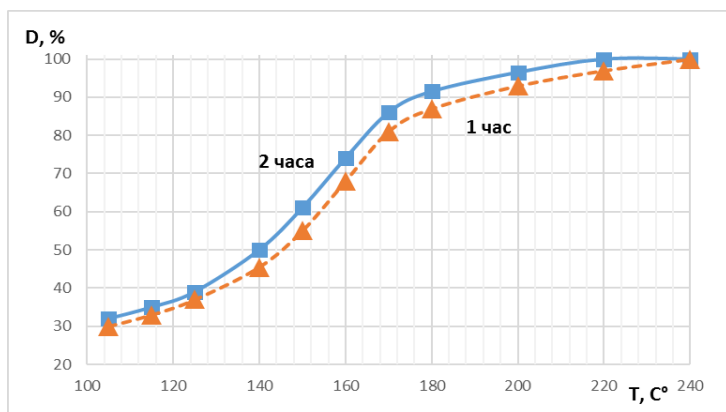


Рисунок 2. Влияние температуры (Т, °С) обработки на степень деструкции (D, %) гидролизного лигнина.

Обработки 5 % водным раствором NaOH. Гидромуль 1:20.

Показано, что обработки лигнина 5 % водным раствором NaOH при 220°C в течение 2 ч приводят к его полному переходу в раствор. Полученные продукты деструкции (ПДГЛ) анализировали методами: эксклюзионной хроматографии совместно с масс-спектрометрией ESI-MS для определения структурных характеристик образующихся фрагментов, а также методами ^{13}C ЯМР в растворе.

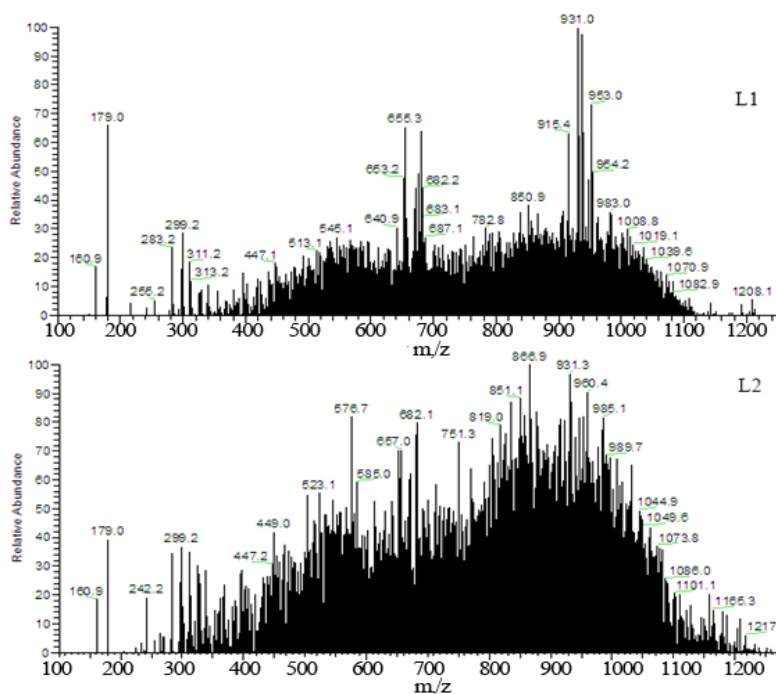


Рисунок 3. ESI-MS спектры ПДГЛ. L1 – отсеянная фракция, L2 – микронизированный лигнин

Для определения структурных характеристик образующихся фрагментов образцы проанализировали методами ЯМР ^{13}C в растворе (рис. 4, табл. 5).

Образцы, полученные из лигнина, отсеянного (L1) и микронизированного (L2) показали сходное молекулярно-массовое распределение. Молекулярная масса L1 была несколько выше, чем L2 (1100 и 1000 Да, соответственно). Анализ ESI-MS спектров (рис. 3) обоих образцов показал широкое распределение молекулярных масс фрагментов лигнинов (200 - 1500 Да) с преобладанием тримеров (550 Да) и пентамеров (900 Да).

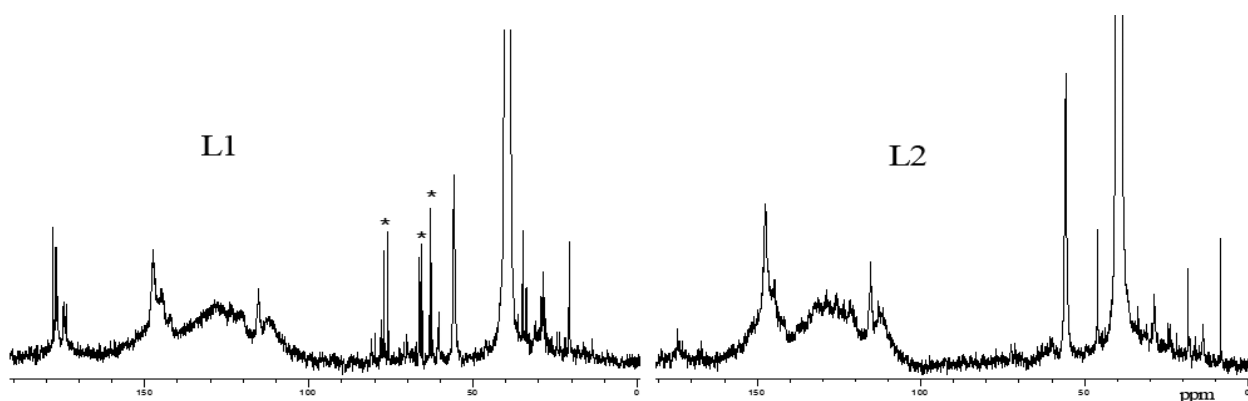


Рисунок 4. Количественные ^{13}C ЯМР спектры ПДГЛ L1 и L2 (ДМСО- d_6 ; 50 °С). Сигналы полисахаридов отмечены звездочками

Таблица 5. Количественная оценка структурных элементов продуктов деструкции гидролизного лигнина, по данным ^{13}C ЯМР.

Структурный элемент	Интегрированная область, δ , ppm	Количество, в расчете на ароматическое звено	
		L1	L2
β -O-4	59.3-60.6 (C_β в β -O-4)	0.06	0.06
OCH_3	54.5-56.7 (метоксильный C)	0.45	0.52
Ar-H	100.0-126.0 (трет. C)	2.07	1.94
Ar-C	126.0-140.0 (четв. C)	1.86	1.96
Ar-O	140.0-158.0 (окси. четв. C)	2.07	2.09

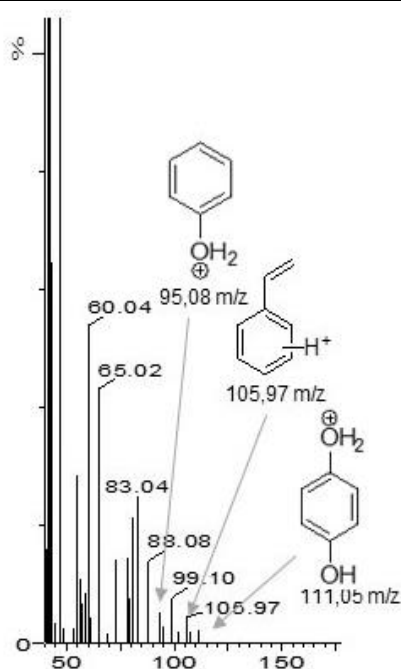


Рисунок 5. Масс-спектр ПДГЛ, записанный в режиме ESI-MS+

Для определения индивидуальных компонентов, образующихся при щелочной деструкции гидролизного лигнина, применяли методы ESI-MS с ионизацией в положительном режиме. Результаты ESI-MS ацетоновой фракции ПДГЛ, показали в их составе наличие фенольных соединений (рис. 5). Таким образом показано, что щелочные обработки гидролизного лигнина при температуре 220°C приводят к разрушению части лигнина до фенольных фрагментов.

Оба обработанных образца лигнина содержат некоторое количество β -O-4 связей. Помимо этого, оба образца лигнина обладают конденсированными структурами.

Результаты масс-спектрометрии высокого разрешения с фотоионизацией при атмосферном давлении (APPI-MS) в диапазоне m/z 300-2000 Да показали преобладание в ПДГЛ соединений в области 300-700 Да (рис. 5).

На масс-спектре (рис. 5) отчетливо можно различить девять массивов пиков.

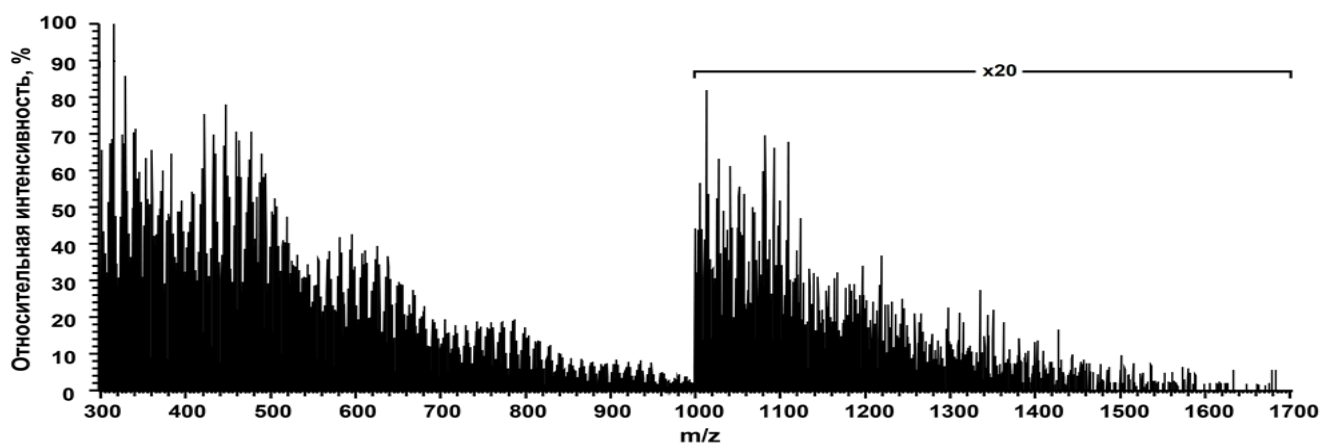


Рисунок 6. Масс-спектр ПДГЛ, полученный в режиме APPI-MS

Можно сделать предположение, что данные массивы отвечают наличием в образце составляющих с различной степенью полимеризации: димеры (~360 Да), тримеры (~540 Да), тетрамеры (~720 Да), пентамеры (~900 Да) и гексамеры (~1080 Да) и др. Идентификация точных структур этих соединений связана со сложностями – наличием большого количества изомеров. Чтобы оценить классы соединений, образующихся при деструкции гидролизного лигнина, применяли метод диаграмм Ван Кревелена, используя точные брутто-формулы соединений и соотношения кислорода, углерода и водорода в них (рис. 7).

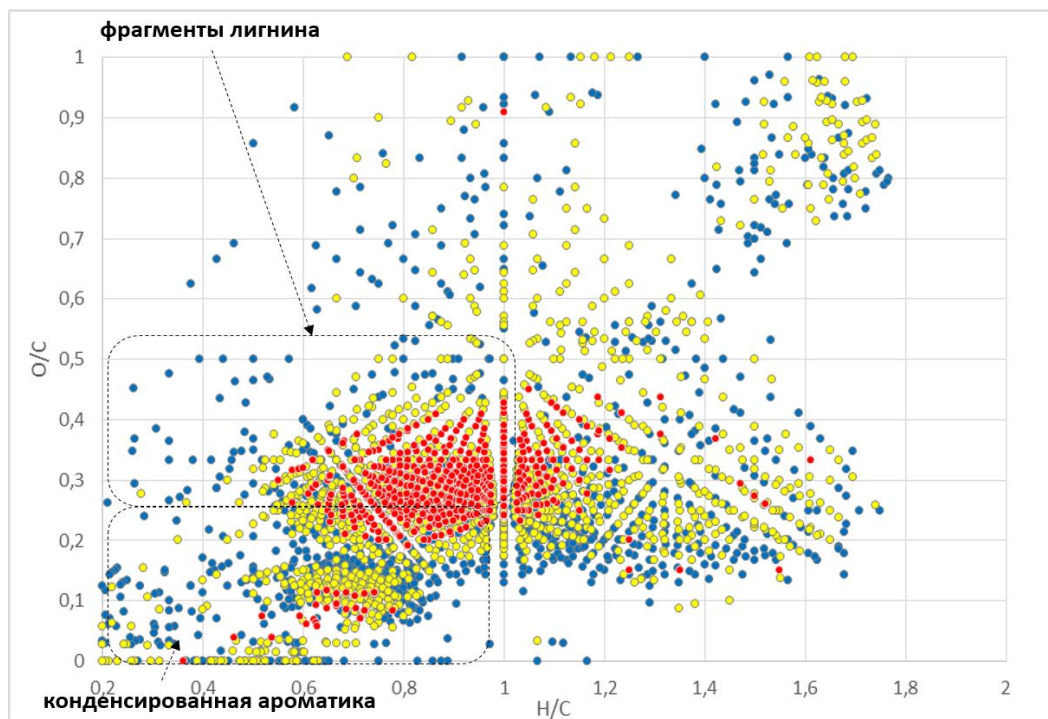


Рисунок 7. Диаграмма ван Кревелена ПДГЛ. Цвет точек соответствует относительной интенсивности пиков в масс-спектре (синий: 0.1–1 %, желтый: 1–10 %, красный: >10 %)

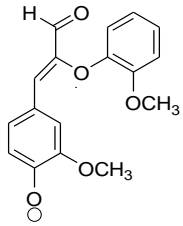
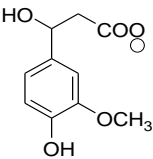
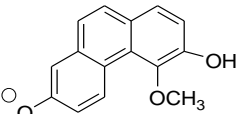
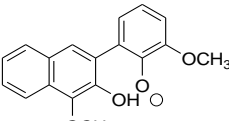
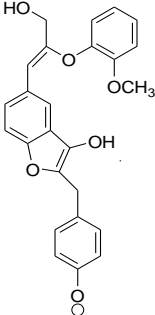
Метод широко применяют для характеристики продуктов нефтехимии и лигно-гуминовых веществ. Он позволяет определить степень ароматичности и конденсированности в смесях с большим количеством соединений различных

молекулярных масс. Для каждого соединения была определена точка в координатах O/C и H/C и нанесена на диаграмму.

Как видно на диаграмме (рис. 7) продукты деструкции лигнина обладают высокой степенью ненасыщенности ($H/C < 0.8$) и малым содержанием кислорода ($O/C < 0.4$), и в том числе содержат конденсированные фрагменты ($O/C \sim 0$).

Для преобладающих соединений в продуктах деструкции гидролизного лигнина, в соответствии с характерными для лигнина фрагментами, было предложено следующее строение (табл. 6).

Таблица 6. Предполагаемое строение преобладающих соединений в составе продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина

 <p>$C_{17}H_{15}O_5$ 299.0932 m/z</p>	 <p>$C_{10}H_{11}O_5$ 211.0616 m/z</p>	 <p>$C_{15}H_{11}O_3$ 239.0718 m/z</p>	 <p>$C_{18}H_{15}O_4$ 295.0982 m/z</p>	 <p>$C_{25}H_{21}O_6$ 417.1356 m/z</p>
--	--	--	---	--

Предлагаемое строение преобладающих соединений в ПДГЛ представляет собой ди- и тримерные фрагменты, в том числе, содержащие конденсированные ароматические кольца, а также β -O-4 связь, что свидетельствует об устойчивости данных фрагментов при кислотном гидролизе и щелочной деструкции.

Установлено, что продукты щелочной деструкции лигнина обладают поверхностно-активными свойствами. Поверхностно-активные вещества используют при сульфатных варках для перевода экстрактивных веществ древесины в щелок.

Продукты деструкции применяли в качестве добавок при сульфатной варке для устранения смоляных затруднений. Для проведения исследований брали сосновую щепу, сульфатную варку проводили в стандартных условиях. Добавки продуктов деструкции лигнина составляли ~1 %.

Таблица 7. Влияние добавок продуктов деструкции лигнина при сульфатной варке на содержание экстрактивных веществ в целлюлозе

Образец	Содержание экстрактивных веществ, %
Исходная древесина	4.34
Целлюлоза после сульфатной варки	1.54
Целлюлоза после сульфатной варки с добавкой продуктов деструкции лигнина	0.74

Для оценки эффективности добавок модифицированного лигнина на остаточную смолистость целлюлозы проводили определение содержания

экстрактивных веществ в исходной древесине, в целлюлозе после варки и в целлюлозе после варки с добавками (табл. 7).

Полученные данные показывают, что добавки продуктов щелочной деструкции лигнина существенно уменьшают содержание экстрактивных веществ в образующейся целлюлозе и могут быть использованы в практике.

3. Волокнистые адсорбенты на основе гидролизного лигнина и полиакрилонитрила

Среди направлений утилизации гидролизного лигнина весьма перспективным является получение адсорбентов. Особый интерес при этом представляет получение адсорбентов из композитных волокон.

В экспериментальных условиях, были получены волокна-прекурсоры на основе микронизированного ГЛ Кировского БХЗ и полиакрилонитрила с максимальным содержанием лигнина 80 %, обладающих формостойкостью, достаточной для проведения дальнейшей карбонизации. Результаты определения адсорбционной удельной поверхности показали, что наилучшие параметры (800 м²/г) достигаются при карбонизации с выдержкой при 200 °С в течении 4 ч, последующим нагревом до 800 °С и активацией паром в течении 30 мин.

Для оценки сорбционной способности, полученных углеродных материалов использовали стандартную методику определения адсорбции по иоду. Сорбционная способность по иоду для полученных материалов составила 68 %, что сопоставимо по показаниям сорбции со стандартами ГОСТ 6217-74.

Получаемые адсорбенты могут быть использованы в фильтрах очистки воды и газов, а также в топливных водородных элементах.

4. Лигнопенополиуретаны

Впервые получены образцы лигнопенополиуретанов на основе ГЛ Кировского БХЗ, с содержанием лигнина до 25 %.

Образцы полученных лигнопенополиуретанов обладают пористой структурой закрытого типа. Теплопроводность лигнопенополиуретанов составила 0,036 Вт/(м·К), что соответствует стандартам теплоизоляционных материалов ГОСТ 16381-77.

Данное направление позволит использовать лигнин в значительных количествах с получением теплоизоляционных материалов со сниженной себестоимостью.

5. Паро-взрывные обработки гидролизного лигнина

Содержание остаточных полисахаридов в составе гидролизного лигнина, а также низкая удельная поверхность, будет негативно влиять на его свойства при получении композитных материалов.

Образцы лигнина Кировского БХЗ подвергали паро-взрывным обработкам при температуре 235 °С, давлении 3,2 МПа, со временем выдержки от 0,5 до 2 мин.

Потери, происходящие при проведении процесса, в зависимости от условий составляет от 7 до 13 %, что связано с образованием легколетучих продуктов.

Для определения влияния обработок на химические свойства и сопутствующие вещества гидролизного лигнина, был определен его групповой состав и компоненты экстрактивных веществ. Установлено, что с увеличением времени выдержки при паро-взрывных обработках, увеличивается удельная поверхность получаемых образцов гидролизного лигнина.

При анализе группового состава установлено, что с увеличением времени выдержки в образцах лигнина уменьшается содержание остаточных полисахаридов и увеличивается содержание экстрактивных веществ. Преобладающим компонентом экстрактивных веществ является дегидроабиетиновая кислота.

Таким образом, паро-взрывные обработки заметно уменьшают содержание остаточных полисахаридов в гидролизном лигнине, а также увеличивают его удельную поверхность. Данный вид перспективен в качестве предварительной обработки лигнина для дальнейшего производства композитных материалов.

Выводы.

1. Установлено влияние условий проведения щелочных обработок гидролизного лигнина при повышенных температурах на степень его деструкции. Показано, что обработки лигнина при температуре 220 °С, 5 % NaOH в течении 2ч. приводят к его полному переходу в водорастворимое состояние.
2. Впервые методами масс-спектрометрии высокого разрешения проанализированы продукты щелочной деструкции гидролизного лигнина при температуре 220°С. Показано, что в продуктах деструкции содержатся соединения с массами в интервалах 200-700 Да, что соответствует ди-, три-, тетра- и пентамерным соединениям. Данные условия также приводят к образованию фенольных фрагментов.
3. Установлены преобладающие соединения продуктов деструкции, представленные ди- и тримерами, и предложено их строение. Показано, что данные соединения могут обладать структурами, характерными для лигнина, включающими β -O-4 связи, фенилкумарановые структуры и др., что свидетельствует о сохранении данных образований при процессе кислотного гидролиза и последующих щелочных обработках.
4. Определен элементный состав и содержание функциональных групп гидролизного лигнина. Показано, что экспериментальные данные сильно отличаются высоким содержанием кислорода 24,38 % с содержанием общих гидроксильных групп 11,50 % и 7,89 % метоксильных групп от классического представления о строении гидролизного лигнина. Это свидетельствует о необходимости уточнения схемы

строения гидролизного лигнина.

5. Показана принципиальная возможность получения новых материалов на основе гидролизных лигнинов: волокнистых адсорбентов, и лигнопенополиуретанов. Данные образцы не уступают по своим свойствам существующим аналогам и соответствуют стандартам.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах, входящих в «Перечень...» ВАК РФ

1. Ипатова Е.В. Расщепление технических лигнинов в щелочной среде / Е.В. Ипатова, С.М. Крутов, Д.В. Евтюгин // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. - 2014. - вып. 208. - С. 152-161;
2. Ипатова Е.В. Влияние микронизации на состав экстрактивных веществ гидролизного лигнина / Е.В. Ипатова, С. М. Крутов, И.В. Сумерский, [и др.] // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. - 2015. - вып. 210. - С. 190-200;
3. Ипатова Е.В. Сольволиз технических лигнинов в водных и спиртовых растворах гидроксида натрия / Е.В. Ипатова, С. М. Крутов, И.В. Грибков, [и др.] // ИВУЗ Лесной журнал. - 2015. - вып. 3(345). - С. 123-136;
4. Krutov S.M. Modification of acid hydrolysis lignin for value-added applications by micronization followed by hydrothermal alkaline treatment / S.M. Krutov, D.V. Evtugin, E.V. Ipatova, [et al.] // *Holzforschung*. - 2015. - vol. 69(6). - P. 761–768;
5. Sazanov Y.N. Pyrolysis of Polyacrylonitrile/Technical Hydrolytic Lignin Composites / Y. Sazanov, S. Krutov, Y. Ipatova, [et al.] // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. - 2015. - vol. 17(4). - P. 287-294;
6. Крутов С. М. Лигнопенополиуретаны на основе гидролизного лигнина / С.М. Крутов, Е.В. Ипатова, [и др.] // Журнал прикладной химии. - 2016. - Т. 89, № 1. - С. 128-133;
7. Крутов С.М. Экстрактивные вещества технических лигнинов после паровзрывных обработок / С.М. Крутов, Ипатова, [и др.] // Вестник РФФИ. Химия растительных веществ. - 2016. - Т.89(1). - С. 18-24;
8. Косяков Д.С. Исследование продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина методом масс-спектрометрии высокого разрешения с фотоионизацией при атмосферном давлении / Д.С. Косяков, С.М. Крутов, Е.В. Ипатова, [и др.] // Масс-спектрометрия. - 2017. - 15(1). - С. 14-21
9. Крутов, С.М. Исследование продуктов щелочной деструкции гидролизного лигнина методом ESI-MS / С.М. Крутов, Е.В. Ипатова, Д.С. Косяков, [и др.] // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. - 2017. - 218. - С. 211-222;

Патенты РФ

10. Пат. на полезную модель 164189 РФ. Устройство для получения углеродного адсорбента из полимерного композита / Ю.Н. Сазанов, С.М. Крутов, Е.В. Ипатова [и др.] Заявка: 2015151495/05. Оpubл.: 20.08.2016;
11. Пат.2604620 РФ Способ получения композитного волокнистого адсорбента / Ю.Н. Сазанов, Е.В. Ипатова, С.М. Крутов, [и др.]. Заявка: 201512897. Оpubл.: 18.11.2016;

Публикации в материалах конференций

12. Сазанов Ю.Н. Кинетика термической деструкции компонентов композита гидролизного лигнина / Ю.Н. Сазанов, С.М. Крутов, Е.В. Ипатова [и др.] // Физикохимия растительных полимеров: Материалы VI международной конференции. – Архангельск. - 2015. - С. 19;
13. Krutov S.M. Adsorbents based on hydrolysis lignin and polyacrylonitrile / S.M. Krutov, E.V. Ipatova, [et al.] // Proceedings of 18th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry (ISWFPC). - Vienna, Austria. - 2015. - P.66;
14. Sazanov Yu.N. Thermochemical formation of copolymer polyacrylonitrile / hydrolysis lignin complexes / Yu.N. Sazanov, S.M. Krutov, E.V. Ipatova, [et al.] // Proceedings of 18th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry (ISWFPC). - Vienna, Austria. - 2015. - P.117;
15. Крутов С.М Перспективы получения новых материалов на основе отходов биохимической переработки древесного сырья / С.М.Крутов, Е.В.Ипатова // Материалы научно-технической конференции «Леса России: политика, промышленность, наука, образование». - СПб. - 2016. - С. 207-208;
16. Krutov S.M. Polyurethane foam based on hydrolysis lignin/ S.M. Krutov, E.V. Ipatova// Proceedings of European Workshop on Lignocellulosics and Pulp. - Autrance, France. - 2016. - P. 128;
17. Krutov S.M. Steam explosion treatments of technical hydrolysis lignin / S.M. Krutov, E.V. Ipatova, [et al.] // Proceedings of European Workshop on Lignocellulosics and Pulp.- Autrance, France. - 2016. - P. 139.